

ESPERIENZE DI LAVORO
A cura di:

SPRESAL
ASL 8
Chieri



**VALUTAZIONE DELL'ESPOSIZIONE
AD AMINE AROMATICHE**
nel comparto delle tinto-stamperie
del territorio dell'ASL 8, finalizzata alla prevenzione
di patologie neoplastiche nei lavoratori

**io scelgo
la sicurezza**



PROGETTO DI RICERCA SANITARIA FINALIZZATA
(DGR N. 23-26314 DEL 21/12/1998)

Luglio 2001

Responsabile del progetto: O. Argentero *

Ricercatore corresponsabile: M. Fontana **

Collaboratori: A. Griffa *, E. Antonioli *, F. Balsamo *, S. Barboni *, L. Scaturro*,
M. Clemente **, C. Bertello **, G. Sanvido **, G. Melchionna **.

(*) ASL 8 Chieri (TO) – Servizio Prevenzione e Sicurezza degli Ambienti di Lavoro

(**) ARPA PIEMONTE Dipartimento Subprovinciale di Grugliasco (TO) – Area Tematica
Ambienti di Lavoro

La presente relazione costituisce un estratto del testo complessivo relativo al progetto

1. INTRODUZIONE

Il progetto trae origine da un programma di interventi nel comparto delle tintostamperie di un'area industriale nei pressi di Torino, finanziato dall'Assessorato alla Sanità della Regione Piemonte, ed è mirato alla prevenzione delle patologie neoplastiche nei lavoratori, relativamente al rischio di esposizione ad agenti cancerogeni presenti nei coloranti utilizzati.

Il programma ha previsto:

- identificazione di criteri uniformi di prelievo dei coloranti in uso, previo esame delle relative schede tossicologiche, considerando, per ognuno dei prodotti esaminati:
 - composizione chimica dichiarata (sono stati selezionati prodotti contenenti azoderivati);
 - quantità di utilizzo;
 - variabilità nel colore;
 - provenienza commerciale;
- attività di vigilanza nei reparti di preparazione coloranti (cucine colori);
- compilazione di una check-list per la descrizione degli impianti e degli ambienti di lavoro;
- prelievo di campioni di coloranti in uso, presenti nei magazzini delle ditte al momento del sopralluogo;
- analisi dei campioni per la ricerca di alcune amine aromatiche.

Il progetto ha interessato ventitré aziende di utilizzo e sedi di produzione e commercializzazione di coloranti, per un totale di circa centodue campioni di coloranti prelevati.

2. ATTIVITÀ DI SORVEGLIANZA NEI LUOGHI DI LAVORO

L'elenco delle ditte è stato ricavato dagli archivi esistenti presso il Servizio Prevenzione e Sicurezza degli Ambienti di Lavoro e dalle fonti informative dell'INAIL.

Le aziende coinvolte nell'indagine effettuano lavorazioni che comportano l'impiego di coloranti per tessuti, seguendo tecnologie di tipo diverso:

- tintoria;
- stampa;
- serigrafia;
- aerografia;
- impressione a caldo (sublimazione).

I diversi processi di tintura ordinati per numero di aziende sono illustrati nella Figura 1.

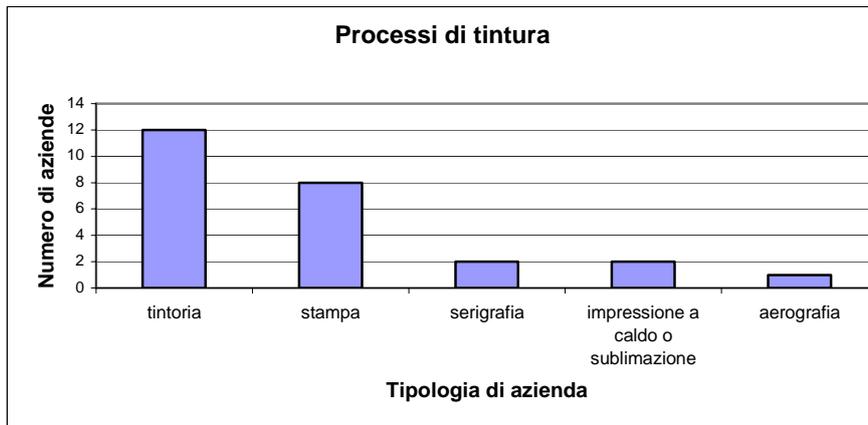


Figura 1. I processi di tintura ordinati per numero di aziende

La **tintoria** consiste in un trattamento con “bagno di tintura”, cioè una soluzione o dispersione di colorante (in polvere) in prodotti ausiliari, portato all’ebollizione per circa 60 minuti.

La tintura del *filato in rocche* avviene all’interno di apparecchi a pressione (autoclavi) dove le rocche sono infilate in tubi forati che assicurano la circolazione del bagno in modo omogeneo. Nella tintura del filato *in matasse*, procedimento meno diffuso del precedente, le matasse vengono fatte ruotare nel bagno di tintura mediante un aspo rotante sul quale le medesime sono infilate.

La tintura del *tessuto in pezza* avviene in macchine per tintura chiamate “Jigger”, dove il tessuto si avvolge e si svolge in modo alternato su due rulli assumendo così il colorante dal bagno, oppure all’interno di “Siluri” (autoclavi) dove la pezza viene avvolta su un supporto forato che consente la circolazione del bagno di tintura attraverso il tessuto.

La **stampa** consiste nell’imprimere le immagini sul tessuto mediante apposite macchine, utilizzando le “paste da stampa” formate da un pigmento (generalmente allo stato liquido) mescolato con un solvente (per lo più acqua), prodotti addensanti ed altri ausiliari.

La stampa *a quadri* consiste nell’applicare sul tessuto i coloranti in pasta mediante i quadri (telai in tessuto molto leggero dove sono ricavati i disegni): necessita un quadro per ogni colore. I quadri lasciano passare la pasta solo nei tratti corrispondenti ai disegni, sotto la pressione di una lama detta “racla”.

La *stampa a cilindri*, invece, è un sistema di stampa in continuo in cui i cilindri in rotazione depositano la pasta da stampa sul tessuto secondo i motivi del disegno inciso sul cilindro (occorre un cilindro per ogni colore).

La **serigrafia** è un procedimento di stampa nel quale si utilizza uno schermo attraverso il quale la pasta da stampa viene trasferita direttamente sul tessuto soltanto in corrispondenza delle zone che costituiscono il disegno.

La **aerografia** è una tecnica eseguita manualmente che consiste nello spruzzare il colorante in fase liquida sul tessuto mediante apposita pistola a spruzzo chiamata “aerografo”, mentre con l’altra mano viene tenuta una mascherina nella quale è inciso il disegno. Viene effettuata su tessuti leggeri.

Nella **impressione a caldo** i tessuti vengono accoppiati con carte che portano i disegni colorati: per effetto del calore i disegni si trasferiscono dalla carta al tessuto (*sublimazione*).

2.1. Intervento ispettivo

Nel corso degli interventi ispettivi condotti nelle singole aziende si è proceduto al campionamento dei prodotti in uso, secondo i criteri già espressi, e contemporaneamente si è condotto un sopralluogo “mirato” nei *locali di stoccaggio* e nei locali comunemente denominati “*cucina colori*”, dove i coloranti vengono pesati e disciolti per la preparazione dei bagni di tintura o delle paste da stampa.

L’ispezione veniva condotta seguendo una *check list*, ideata a tale scopo e allegata alla presente relazione, nella quale venivano presi in considerazione gli aspetti igienico-sanitari dei locali interessati, le caratteristiche delle postazioni di pesatura dei coloranti, le modalità di preparazione del bagno di tintura o delle paste da stampa, nonché l’utilizzo dei dispositivi di protezione individuali.

I principali rischi cui sono esposti gli addetti alle mansioni specifiche derivano dal *contatto cutaneo* o dall’*inalazione* di prodotti nocivi che possono essere presenti sulle superfici dei locali di lavoro (pavimenti, pareti, banchi e scaffalature) oppure possono diffondersi nell’ambiente circostante sotto forma di polveri o di vapori.

Le operazioni a maggior rischio nella manipolazione dei coloranti sono le seguenti:

- *pesatura su bilancia* dei coloranti in polvere o liquidi, che viene effettuata in genere manualmente utilizzando attrezzi del tipo “a paletta”; nel corso dell’operazione spesso si diffondono nell’ambiente polveri oppure vapori che possono raggiungere le vie respiratorie degli addetti;
- *dissoluzione del colorante* per la preparazione del bagno di tintura che può dar luogo ad esalazioni nocive;
- *miscelazione del pigmento* con altri ingredienti per la preparazione delle paste da stampa, anche in questo caso può verificarsi lo sviluppo di inquinanti aerodispersi.

In *due* aziende visionate le operazioni di dosaggio e di mescolamento dei preparati avvengono invece in *impianto automatico* e pertanto non è necessario l’intervento manuale dell’operatore: ne deriva che gli addetti hanno esclusivamente il compito di comandare gli impianti e non vengono in contatto diretto con i coloranti.

In Tabella 1 sono illustrate le principali carenze riscontrate nelle aziende oggetto dell’indagine, riferibili a precise violazioni alle norme in materia di igiene e sicurezza del lavoro.

Carenze in materia di igiene e sicurezza	Numero di aziende	Violazioni
Altezza locali	3	art. 6, DPR 303/1956
Ricambio aria generale	9	art. 9, DPR 303/1956
Superfici non lavabili (pavimenti, pareti, banchi di lavoro, scaffali)	14	art. 15, DPR 303/1956
Mancanza sistemi di aspirazione localizzata (pesatura /dissoluzione)	19	artt. 20 e 21, DPR 303/1956
Pulizia locali e attrezzature	10	art. 15, DPR 303/1956 art. 371, DPR 547/1955
Chiusura dei contenitori	9	art. 18, DPR 303/1956
Dispositivi di protezione individuale	14	art. 43, D.Lgs. 626/1994 art. 378, DPR 547/1955
Rischio meccanico da attrezzature	7	artt. 41, 68, 70, DPR 547/1955 art. 35, D.Lgs. 626/1994
Magazzino e deposito (locali, superfici, stoccaggio prodotti)	10	disposizioni

Tabella 1. Carenze riscontrate in materia di igiene e sicurezza del lavoro (aziende ispezionate: 23)

Per eliminare le situazioni di rischio evidenziate nelle “*cucine color*” sono state impartite le opportune prescrizioni ai sensi del D.Lgs. 758/1994:

- *altezza dei locali inferiore ai 3,00 metri*: rifacimento dei locali o spostamento della lavorazione in locali idonei;
- *ricambio generale dell'aria*: potenziamento del ricambio dell'aria mediante nuove aperture o impianti di ventilazione forzata;
- *superfici non lavabili (pavimenti/pareti/banchi di lavoro/scaffalature)*: copertura pavimenti e pareti mediante piastrelle oppure materiali di rivestimento lavabili; sostituzione o trattamento delle attrezzature con prodotti lavabili;
- *manca aspirazione localizzata sulle postazioni di pesatura e dissoluzione dei coloranti*: installazioni di sistemi di aspirazione localizzata in corrispondenza di bilance e mescolatori di vario tipo: a cappa, bocchette aspiranti con tubi flessibili o snodabili, pareti aspiranti, banco aspirato);
- *pulizia dei locali e delle attrezzature*: ripristino delle condizioni di pulizia di pavimenti, banchi di lavoro, piano di bilance;
- *chiusura dei contenitori dei coloranti*: chiusura del coperchio dei contenitori originali (scatole in cartone o barattoli), secchi contenenti le paste da stampa conservati in armadio o box aspirato;
- *utilizzo dei dispositivi di protezione individuali*: guanti, calzature, mascherine, indumenti;
- *rischio meccanico da attrezzature (mescolatori a vasca e ad immersione)*: dispositivi di sicurezza che determinano l'arresto dell'organo lavoratore (microinterruttore sul coperchio del mescolatore a vasca, sistema a baffo sul miscelatore ad immersione o altri dispositivi).

Per quanto concerne i *locali di deposito o magazzini* sono state prese in considerazione le caratteristiche dei locali e le modalità di stoccaggio dei prodotti.

In questi casi sono state generalmente impartite delle *disposizioni* per migliorare i locali da punto di vista igienico e realizzare uno stoccaggio razionale dei prodotti.

In tre aziende ispezionate non sono state riscontrate violazioni di nessun tipo.

3. RICERCA DELLE AMINE AROMATICHE SUI COLORANTI

3.1. Metodi analitici

Questa fase del progetto è stata svolta dai laboratori strumentali del Dipartimento Subprovinciale ARPA di Grugliasco. I composti oggetto di determinazione analitica sono stati individuati secondo priorità basate sui seguenti criteri: nocività degli agenti stessi, congruenza con gli azoderivati presenti nei coloranti, applicabilità alle metodologie analitiche impiegate, reperibilità degli idonei standards. L'analisi in gascromatografiaspettrometria di massa sugli estratti finali è stata mirata alla ricerca delle amine aromatiche elencate in Tabella 2).

	CAS	Circ. M.d.L. n. 61 del 4/6/1981	CEE	IARC	ACGIH
Anilina	62-53-3	3° gruppo	Carc. 3; R40	Gruppo 3	A3
o-Toluidina	95-53-4	1° gruppo, serie 1	Carc. 2; R45	Gruppo 2B	A2
p-Cloroanilina	106-47-8	3° gruppo	Carc. 2; R45	Gruppo 2B	A3
2,4-Diaminotoluene	95-80-7	2° gruppo, serie 1	Carc. 1; R45	Gruppo 2B	
p-Cloro-o-toluidina	95-69-2	2° gruppo, serie 1		Gruppo 2A	
4-Naftilamina	91-59-8	1° gruppo, serie 1	Carc. 1; R45	Gruppo 1	A1
4-Aminobifenile	92-67-1	1° gruppo, serie 1	Carc. 1; R45	Gruppo 1	A1
Benzidina	92-87-5	1° gruppo, serie 1	Carc. 1; R45	Gruppo 1	A1
o-Tolidina	119-93-7	1° gruppo, serie 3	Carc. 2; R45	Gruppo 2B	A3
4,4'-Tiodianilina	139-65-1	1° gruppo, serie 1		Gruppo 2B	A3
3,3'-Dimetossibenzidina	119-90-4	1° gruppo, serie 3	Carc. 2; R45	Gruppo 2B	A1

ACGIH	IARC	CEE	Circ. M.d.L. n. 61 del 4/6/1981
A1 = carcinogeno riconosciuto per l'uomo	Gruppo 1 = cancerogeno per l'uomo	Cat. 1 = sulla base di studi epidemiologici: T, R45 o R49	Gruppo 1 = amine per le quali è dimostrata l'attività cancerogena nell'uomo (serie 1), o in più specie di mammiferi (serie 3)
A2 = carcinogeno sospetto per l'uomo	Gruppo 2A = probabile cancerogeno per l'uomo	Cat. 2 = fondamentalmente sulla base di studi sperimentali: T, R45 o R49	Gruppo 2 = amine aromatiche che hanno un'attività cancerogena in una specie animale da esperimento (serie 1) e quelle la cui cancerogenicità non è sufficientemente valutabile (serie 2)
A3 = carcin. riconosciuto per l'animale, non noto per l'uomo	Gruppo 2B = possibile cancerogeno per l'uomo	Cat. 3 = fondamentalmente sulla base di studi sperimentali: Xn, R40	Gruppo 3 = tutte le amine aromatiche non incluse nei primi due gruppi
A4 = non classificabile come carcinogeno per l'uomo	Gruppo 3 = non classificabile come cancerogeno per l'uomo	R45 = può provocare il cancro R49 = può provocare il cancro per inalazione	
A5 = non sospetto come carcinogeno per l'uomo	Gruppo 4 = probabile non cancerogeno per l'uomo	R40 = può provocare effetti irreversibili Xn = nocivo T = tossico	

Tabella 2. Amine aromatiche ricercate e loro classificazioni

L'assenza di metodi specifici per la determinazione di amine aromatiche, in matrici complesse quali sono i coloranti, ha reso necessaria una ricerca bibliografica per l'identificazione di metodiche utilizzabili per analisi in GC-MS/SIM (*Single Ion Monitoring*).

Sono state prese in considerazione le due metodiche riportate in bibliografia; quella di *Chung-Shang* per la parte riguardante la preparazione e purificazione, quella di *Scholz-Palanschek* per la fase di estrazione e determinazione finale. Non è stata seguita l'intera procedura di *Chung-Shang* per la non disponibilità di alcune parti strumentali, nonché per ottenere una maggiore specificità delle determinazioni, ottenibili solo con tecniche di spettrometria di massa. Per la validazione del metodo sono state eseguite prove di recupero su campioni di coloranti addizionati con quantità note di amine aromatiche.

3.1.1. Preparazione del campione

I campioni di coloranti si presentano sotto forma polverulenta, pastosa o liquida.

Un'aliquota del campione (0,1 g ca.) viene disciolta in acqua e, previa correzione a pH 6 (HCl 0,01 N), si porta a volume in matraccio tarato da 100 ml. Si prelevano 10 ml di soluzione e si filtrano con cartuccia Sax, che viene successivamente eluita con 4 ml di soluzione tampone acetato (0,1 M). Uniti i due eluati si aggiunge acqua fino a 100 ml finali e si corregge a pH 10-11 con NaOH (1 M). Si versa quindi in un imbuto separatore e, dopo aggiunta di tre grammi di NaCl, si eseguono tre estrazioni con aliquote di 10 ml di diclorometano, si riuniscono gli estratti e si disidrata con Na₂SO₄ anidro. Infine, si concentra ad un volume pari ad 1 ml in evaporatore rotante ad una temperatura inferiore ai 40 °C.

3.1.2. Analisi strumentale

L'analisi è effettuata in gas-cromatografia/spettrometria di massa utilizzando la seguente strumentazione: gascromatografo HP5890; spettrometro di massa quadrupolare HP5989, operante in impatto elettronico 70EV; acquisizione in *Single Ion Monitoring* (SIM), con due-tre ioni caratteristici per singola sostanza; colonna utilizzata HP5 MS 30 mt x 0,25 mm (ø interno) x 0,25 µm di spessore di film.

3.1.3. Condizioni cromatografiche

Temperatura iniettore 275 °C; temperatura *transfer line* 300 °C; temperatura sorgente 200 °C; temperatura quadrupolo 100 °C; programma di temperatura del forno GC 70 °C per 2'; 8 °C/min fino a 260 °C; isoterma finale di 15'. Iniezione *spittles* di 5 µl in programmata di pressione.

Le prove di recupero eseguite hanno fornito i seguenti risultati:

- o-Toluidina 77%;
- p-Cloroanilina 76%;
- p-Cloro-o-Toluidina 71%;
- 2-naftilamina 64%.

3.2. Risultati analitici ottenuti

A partire dal D.Lgs. 626/1994 (Titolo VII, art. 61) e dal DM 28 gennaio 1992 (Allegato 1, Tabella VI), è stato formulato un criterio per una prima definizione di classi di rischio, come riportato in Tabella 3.

Σ amine aromatiche	Classe di rischio
< Limite rilevabilità	1
0-100 mg/kg	2
100-1000 mg/kg	3
> 1000 mg/kg	4

Tabella 3. Definizione delle classi di rischio

I risultati analitici sono stati espressi con un valore corrispondente alla sommatoria delle concentrazioni di amine aromatiche rilevate. I campioni sono stati classificati secondo una scala ordinale, come riassunto in Tabella 4 ed illustrato in Figura 2.

Classe di rischio	Totale campioni	%
1	67	66
2	31	30
3	3	3
4	1	1

Tabella 4. Distribuzione percentuale dei campioni nelle classi di rischio

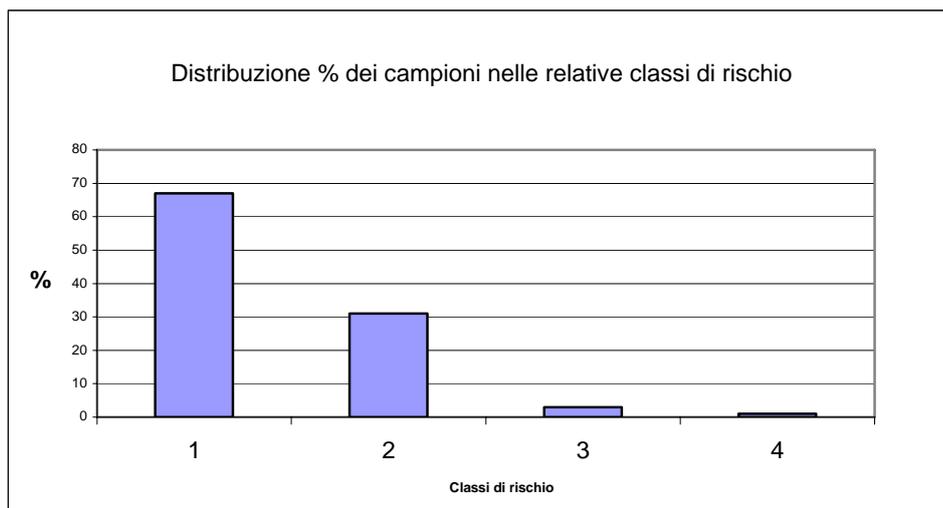


Figura 2. Distribuzione percentuale dei campioni nelle classi di rischio

Si è riscontrata la presenza di amine aromatiche nel 34% dei campioni in esame. In particolare il 30% dei campioni risulta appartenere alla seconda classe di rischio in quanto la concentrazione di amine aromatiche presenti è compresa nell'intervallo da 0 a 100 mg/Kg. Il 3% dei campioni esaminati ricade nella terza classe di rischio e cioè con concentrazioni che variano da 100 a 1000 mg/Kg. Solo un campione è risultato compreso nella classe a maggior rischio (4), poiché la concentrazione riscontrata è pari a 1028 mg/Kg.

In questo caso si verifica il superamento del valore di 0.1 % (percentuale in peso di agente cancerogeno nel preparato), condizione che imporrebbe la classificazione del prodotto nella categoria degli agenti cancerogeni, ai sensi del D.Lgs. 626/94.

Gli agenti cancerogeni rilevati sul totale dei campioni sono quattro e nella tabella 5) è riportata la percentuale di presenza e la classe di rischio corrispondente per i campioni in cui sono stati riscontrati.

4. CONCLUSIONI

I risultati ottenuti confermano l'utilità di un metodo analitico sensibile e nel contempo applicabile con strumentazioni analitiche di ormai grande diffusione, come la GC-MS, per il controllo di qualità dei coloranti relativamente alla presenza di impurezze che possono comportare tuttora rischi di esposizione per gli operatori delle aziende tintorie, ma anche per i consumatori dei materiali soggetti a tintura.

Tali risultati suggeriscono l'opportunità di verifiche da parte degli organi competenti o da parte delle aziende stesse sulla qualità delle materie prime utilizzate e dei relativi processi di sintesi.

Per quanto riguarda la verifica degli adeguamenti alle prestazioni impartite, si è potuto constatare come in tutte le aziende gli interventi di bonifica prescritti siano stati realizzati, anche se in alcuni casi l'adeguamento alle prescrizioni è avvenuto con ritardo rispetto ai termini dettati.

Si esprime, quindi, soddisfazione in merito all'efficacia dell'intervento svolto, sia rispetto alla bonifica dei luoghi di lavoro, sia per una migliore tutela della salute dei lavoratori.

Inoltre, l'intervento capillare nelle aziende del comparto produttivo ha favorito un trattamento di maggiore equità verso le imprese coinvolte.

5 SVILUPPI SUCCESSIVI AL TERMINE DEL PROGETTO

In seguito alla valutazione dei risultati emersi dalle analisi di laboratorio, si è proceduto ad effettuare ulteriori campionamenti, a carattere fiscale, di n° 10 colanti scelti tra quelli inseriti nelle classi 4, 3 e 2, ovvero per quei prodotti con il maggior tenore in amine riscontrato.

Dalle analisi e dalla comparazione con i risultati degli analoghi prelievi già in precedenza effettuati (tabella 6) appare un sostanziale ridimensionamento del contenuto in amine aromatiche. In particolare dei dieci campioni in sei non è più rilevabile la loro presenza, mentre in altri tre si nota una sensibile, in un caso assai elevata, riduzione del tenore delle stesse. In un solo campione vi è stato al contrario un raddoppio del quantitativo precedentemente riscontrato, pur restando inalterata la classe di rischio precedentemente attribuita.

Bibliografia

B. Scholz, N. Palanschek, *The determination of substituted aromatic amines in water and sediment samples*, Institut Fresenius GmbH, Im Maisel 14, D-6204 Taumsstein-Neuhoff, FRG. Pubblicato in: Fresenius Z AnalChem (1988) 331: 282-289.

Chung-Shin Lu, Shang-Da Huang, *Trace determination of aromatic amines or phenolic compounds in dyertuffs by high-performance liquid chromatography with on-line preconcentration*, Department of Chemistry, National Tsing Hua University, Hsinchu 30043, Taiwan. Pubblicato in: Journal of Chromatography A, 696 (1995): 201-208.